

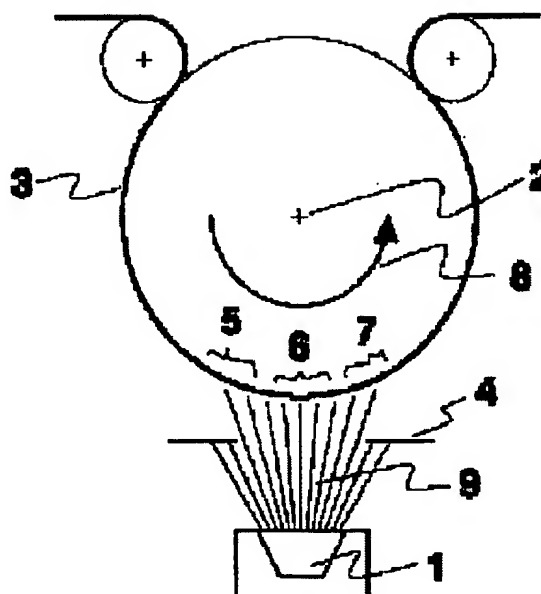
**JP5338073**

**Patent number:** JP5338073  
**Publication date:** 1993-12-21  
**Inventor:** NAGAI ITSUO; DEGUCHI YUKICHI  
**Applicant:** TORAY INDUSTRIES  
**Classification:**  
- international: B32B9/00; B32B9/00; B32B7/02; B32B7/02; B32B27/06;  
B32B27/06; B65D65/40; B65D65/40  
- european:  
**Application number:** JP19920145951 19920605  
**Priority number(s):** JP19920145951 19920605

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP5338073**

**PURPOSE:**To improve a transparency, gas barrier properties, a practicability by taking such means as to laminate a polymer resin film on a transparent gas barrier film provided with an aluminum oxide film and specify the whole film thickness and aluminum metal component content of the aluminum oxide film, respectively. **CONSTITUTION:**On a transparent gas barrier film provided with an aluminum oxide film provided on at least one surface of a polymer resin film substrate, at least one polymer resin film layer is laminated. At this time, the whole film thickness of the aluminum oxide film is determined to be not less than 6nm. At least one incompletely oxidized film layer incorporating an aluminum metal component is provided only in the aluminum oxide film. The content of the aluminum metal component in the whole aluminum oxide film is determined to be within a range of 0.5-10%.nm. At the time of production, the polymer resin film 3 is supplied to a cooling drum 2 disposed above a vapor source 1, and an oxide film is vapor deposited on the film through an opening of a barrier plate 4.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-338073

(43) 公開日 平成5年(1993)12月21日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 9/00	A	7258-4F		
7/02		9267-4F		
27/06		7258-4F		
B 6 5 D 65/40	G	9028-3E		

審査請求 未請求 請求項の数4(全10頁)

(21) 出願番号 特願平4-145951

(22) 出願日 平成4年(1992)6月5日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 永井 逸夫

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 出口 雄吉

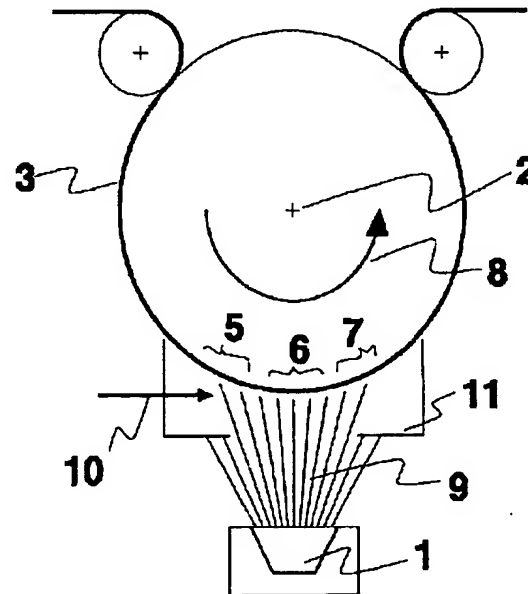
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54) 【発明の名称】 積層フィルム

(57) 【要約】

【目的】 透明性が高く、ガスバリア性に優れ、かつ従来の透明ガスバリア性フィルムが持っていた着色や電子レンジ加熱性といった欠点を解消したフィルムを提供する。

【構成】 高分子樹脂フィルム基材の少なくとも片面にアルミニウム酸化膜が形成されてなる透明ガスバリア性フィルムに、少なくとも1層の高分子樹脂フィルムを積層されてなる積層フィルムであって、該アルミニウム酸化膜の全膜厚が6nm以上であり、かつアルミニウム酸化膜の内部にのみアルミニウムの金属成分が含有されてなる不完全酸化層が少なくとも1層存在し、アルミニウム酸化膜全体中のアルミニウム金属成分含有量が0.5%・nm～10%・nmの範囲であることを特徴とする積層フィルム。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子樹脂フィルム基材の少なくとも片面にアルミニウム酸化膜が形成されてなる透明ガスバリア性フィルムに、少なくとも1層の高分子樹脂フィルムが積層されてなる積層フィルムであって、該アルミニウム酸化膜の全膜厚が6 nm以上であり、かつアルミニウムの金属成分が含有されてなる不完全酸化層が該アルミニウム酸化膜の内部にのみ少なくとも1層存在し、該アルミニウム酸化膜全体中のアルミニウム金属成分含有量が0.5%・nm～10%・nmの範囲であることを特徴とする積層フィルム。

【請求項2】 550 nmの波長における全光線透過率が40%以上であり、かつ酸素透過率が $2 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下で、かつ水蒸気透過率が $2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の積層フィルム。

【請求項3】 沸騰水中で30分ボイル処理した後の全光線透過率及び酸素透過率が各々40%以上及び $2 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の積層フィルム。

【請求項4】 積層フィルムの少なくとも片側の最外層がヒートシール性のフィルムで構成されてなることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載の積層フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ガスバリア性と透明性に優れた積層フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】食品や薬品を長期間保存するためには、腐敗や変質を促進する外気からの酸素や水蒸気の侵入を遮断する効果を持った、いわゆるガスバリア性に優れた包装を行なう必要がある。この目的に使用されるガスバリア性に優れたフィルム包装材料に、近年特に内容物の状態を確認できる透明性が要求される傾向が強くなっている。

【0003】金属酸化物を高分子フィルム基材上に形成したものがガスバリア性と透明性に優れていることは従来よりよく知られている。これらの中で特に酸化珪素を高分子樹脂フィルム上に形成したものが特公昭53-12953号公報により、酸化アルミニウムを高分子樹脂フィルム上に形成したものが特公昭62-179935号公報により知られている。

【0004】ところで酸化珪素薄膜は、例えば独LEYBOLD社のT. G. KrugらがBarrier Pack Conference (London, May 21 and 22, 1990)で発表したものや、雑誌「コンパーテック」1990. 6 30～36ページ(海保恵亮氏著)にあるように、高いガスバリア性(酸素透過率 $2 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、水蒸気透過

率 $2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下)を確保するためには50 nm程度の膜厚が必要とされる。さらに完全酸化膜の $\text{SiO}_2$ という組成ではガスバリア性が発現しないために酸素が欠損した組成すなわち、 $\text{SiO}_x$  ( $x < 2.0$ )という組成の薄膜が形成される。従って透明ではあるが、短波長側での吸収が大きくなり蒸着膜に黄色い着色があり、中に食品を入れた場合、変質の状況が分かりにくい、あるいは変質していないにもかかわらず変質しているように見えるといった問題がある。また膜厚が大きいために薄い基材のフィルムを用いた場合、カールしやすく、このためにハンドリング性が悪くなり乱暴に扱うと蒸着膜にクラック(割れ)が入りガスバリア性が低下するという問題もある。

【0005】一方アルミニウムの酸化膜は無色透明で、ある程度のガスバリア性を発現することができる。しかし雑誌「ジャパンフードサイエンス」1990. 12 58～63ページ(渡邊英男氏著)にあるように酸化珪素薄膜並のガスバリア性を発現することは不可能であった。また同様のアルミニウムの酸化膜の応用として、特開昭62-220330号公報に、電子材料の包装材料として、アルミニウムの金属成分が1から15重量%含有されたアルミニウムの不完全酸化膜を高分子樹脂フィルム基材上に形成し、制電性とガスバリア性を備えたフィルムが開示されている。しかし膜全体に最低で1重量%のアルミニウム金属が存在することで、光線透過率がかなり低下することが述べられており、透明性の点で問題があった。また、該フィルムは、制電性(すなわち導電性)を有するために、マイクロ波の透過率が低く、包装材料として使用し内容物を包装したまま電子レンジで加熱する場合に、加熱できないという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述のような問題点を解決することを目的とする。すなわち本発明は、透明性が高く、ガスバリア性に優れ、かつ従来の透明ガスバリア性フィルムがもっていた着色や電子レンジ加熱性といった欠点を解消したフィルムを提供することを目的とするものである。さらに本発明は、耐屈曲性、耐ボイル性など透明ガスバリア性フィルムの実用上重要な特性を顕著に向上させたフィルムを提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、高分子樹脂フィルム基材の少なくとも片面にアルミニウム酸化膜が形成されてなる透明ガスバリア性フィルムに、少なくとも1層の高分子樹脂フィルムが積層されてなる積層フィルムであって、該アルミニウム酸化膜の全膜厚が6 nm以上であり、かつアルミニウムの金属成分が含有されてなる不完全酸化層が該アルミニウム酸化膜の内部にのみ少なくとも1層存在し、該アルミニウム酸化膜全体中のアルミニウム金属成分含有量が0.5%・nm～10%・

nmの範囲であることを特徴とする積層フィルムである。

【0008】本発明に用いる透明ガスバリア性フィルムの高分子樹脂フィルム基材の材質は、特に限定されないが代表的なものとして、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2、6-ナフタレートなどのポリエステル、ナイロン6、ナイロン12などのポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、セルロース、酢酸セルロースなどおよび、これらの共重合体や、他の有機物との共重合体などを例示することができる。透明性、ガスバリア性などの点で、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが好ましく、ポリエチレンテレフタレート系がより好ましい。

【0009】これらの高分子樹脂フィルムは熱可塑性樹脂の場合、未延伸、一軸延伸、二軸延伸のいずれでもよいが、寸法安定性や機械特性およびガスバリア性の安定性の点から二軸延伸されたものが好ましい。また該高分子樹脂フィルム基材内には食品衛生上問題にならなければ公知の添加剤、例えば帯電防止剤、酸化防止剤、滑剤、着色防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、着色剤などが添加されていてもよい。

【0010】高分子樹脂フィルムは透明であることが好ましく、光線透過率が好ましくは40%以上、より好ましくは60%以上、さらに好ましくは80%以上である。また蒸着に先立ち、フィルム上に公知の表面処理、例えばコロナ放電処理、グロー放電処理やコーティングによるアンカーコート処理が施されてもよい。

【0011】さらに本発明に用いる高分子樹脂フィルムのアルミニウム酸化膜を形成する表面は平滑であることが好ましい。中心線平均荒さで0.5μm以下が好ましく、より好ましくは0.2μm以下、さらに好ましくは0.05μm以下である。この理由としてフィルム表面上に大きな突起が存在すると、ガスバリア性蒸着膜が均一に形成されないためである。

【0012】本発明に用いる高分子樹脂フィルムの厚みは特に限定されるものではないが、包装材料として5μm～500μmの範囲が好ましい。

【0013】本発明の積層フィルムにおいて、高分子樹脂フィルム基材上に形成されるアルミニウムの酸化膜の全膜厚は6nm以上である必要がある。全膜厚が6nm未満であるとガスバリア性が満足できない。またアルミニウムの酸化膜の全膜厚は50nm未満であることが好ましい。全膜厚が大きいとカールが発生しやすく、加工

時にガスバリア性が急激に低下するなどの問題が起こりうる場合がある。生産性の点からも全膜厚は小さい方が好ましく、より好ましくは全膜厚は30nm未満である。

【0014】本発明の積層フィルムにおいては、アルミニウムの金属成分が含有されてなる不完全酸化膜が該アルミニウム酸化膜の内部にのみ少なくとも1層存在する。該金属成分を含む不完全酸化膜がアルミニウム酸化膜の内部に存在せず、アルミニウム酸化膜全体が完全酸化膜で構成されたものでは優れたガスバリア性を得ることは困難である。一方、アルミニウム酸化膜全体に金属成分が認められる、すなわち層全体が不完全酸化膜からなるものにおいては、光線透過率が低いものとなり好ましくない。

【0015】ここで、アルミニウム酸化膜中のアルミニウムの金属成分含有の有無および程度は、表面感度の非常に高い分析手法であるX線光電子分光法（以下XPSとすることがある。）分析によるA12pスペクトルによって判別することができる。すなわち、該スペクトルが酸化されたアルミニウムによるピーク（A1（II））以外に金属成分の存在を示すA1（0）ピークを有するとき、アルミニウムの金属成分が含有されていることが分かる。また、アルミニウム酸化膜の内部にのみアルミニウムの金属成分が含有されていることを確認するには、該XPS分析をアルミニウム酸化膜の表面から行なうだけでなく、アルミニウム酸化膜を表面から少しずつイオンエッチングしながらXPS分析を行い、アルミニウム酸化膜の深さ方向に沿ったA12pスペクトルの変化（以下デプスプロファイルと言う。）を追う必要がある。すなわち、「アルミニウム酸化膜の内部にのみアルミニウムの金属成分が含有されている」とは、表面からのXPS分析ではA1（0）ピークが認められず、デプスプロファイルの途中でA1（0）ピークが認められ、高分子樹脂フィルム基材との界面近傍では再びA1（0）ピークが認められなくなることを意味する。

【0016】アルミニウム酸化膜の内部のアルミニウムの金属成分の含有量は、以下の定義により特定される。すなわち、XPS分析によるA12pスペクトルのデプスプロファイルをとった場合、アルミニウム酸化膜表面と高分子樹脂フィルム基材との界面は上述のようにA1（II）のみで完全酸化膜であることを示すが、内部にA1（II）のスペクトル以外にA1（0）の金属成分の存在を示すスペクトルが得られる。表面からの深さd（nm単位）におけるスペクトルのピーク分割を行ない、A1（II）とA1（0）のピーク面積をそれぞれに帰属するアルミニウム原子の相対数に換算した値を各々N<sub>II</sub>（d）、N<sub>0</sub>（d）とし、その深さにおけるアルミニウムの金属成分の存在割合M（d）（単位%）を $100 \times N_0(d) / (N_{II}(d) + N_0(d))$ （単位%）で定義する。横軸に表面からの深さd（nm

5

単位)、縦軸にその深さでのアルミニウムの金属成分の存在割合M(d)(%単位)を取ったグラフを描く。ここでM(d)の深さd方向の積分(d=0からd=アルミニウム酸化膜の全厚み)を取ると%・nmの単位を持つ値が得られる。この値はアルミニウム酸化膜中に存在するアルミニウム金属量に対応し、アルミニウム金属成分含有量(%・nm)と定義する。本発明の積層フィルムにおいては、アルミニウム金属成分含有量の値は0.5%・nm~10%・nmである必要がある。0.5%・nm未満ではガスバリア性能が不十分であり、10%・nmを越えると光線透過率が下がり、またボイル処理した後のガスバリア性が急激に低下する。さらに高いガスバリア性を得るためには1%・nm~10%・nmがより好ましい。

【0017】本発明の積層フィルムのアルミニウム酸化膜の内部には少なくとも1層のアルミニウムの金属成分を含有する層が存在するが、該層は2層以上存在してもよい。該層の層数は、横軸に表面からの深さd(nm単位)、縦軸にその深さでのアルミニウムの金属成分の存在割合M(d)(%単位)を取ったグラフにおいてM(d)の分布の形によって判断することができる。

【0018】本発明に用いる透明ガスバリア性フィルムは、酸素透過率が $2\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下(より好ましくは $1\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下)、かつ水蒸気透過率が $2\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下(より好ましくは $1\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下)であることが好ましい。

【0019】本発明の積層フィルムは、上述の透明ガスバリア性フィルムに少なくとも1層の高分子樹脂フィルムを積層してなる。積層する高分子樹脂フィルムの材質は、特に限定されないが代表的なものとして、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートなどのポリエステル、ナイロン6、ナイロン12などのポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、セルロース、酢酸セルロースなどおよび、これらの共重合体や、他の有機物との共重合体などを例示することができる。透明性、耐屈曲性、耐熱性、耐ピンホール性などの点で、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ナイロン6などのポリアミドが好ましい。

【0020】これらの高分子樹脂フィルムは熱可塑性樹脂の場合、未延伸、一軸延伸、二軸延伸のいずれでもよいが、耐屈曲性、耐熱性の点からは二軸延伸されたものが好ましく、一方ヒートシール性の点では、未延伸のものが好ましい。また該高分子樹脂フィルム内には食品衛

6

生上問題にならなければ公知の添加剤、例えば帯電防止剤、酸化防止剤、滑剤、着色防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、着色剤などが添加されていてもよい。

【0021】該高分子樹脂フィルムは透明であることが好ましく、光線透過率が好ましくは40%以上、より好ましくは60%以上、さらに好ましくは80%以上である。

【0022】本発明の積層フィルムは、550nmの波長における全光線透過率が40%以上(より好ましくは60%以上さらに好ましくは80%以上)、酸素透過率が $2\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下(より好ましくは $1\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下)、かつ水蒸気透過率が $2\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下(より好ましくは $1\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下)とすることが好ましい。かかる特性は、アルミニウム酸化膜の全膜厚が6nm以上であり、かつアルミニウム酸化膜の内部にのみアルミニウムの金属成分が含有された不完全酸化層が少なくとも1層存在し、かつ該アルミニウム酸化膜全体中のアルミニウム金属成分含有量が0.5%・nm~10%・nmの範囲であるようにするほかに、アルミニウム酸化膜の高分子樹脂フィルム基材および積層する高分子樹脂フィルムの材質、厚さ、光線透過率を適宜選択することにより達成することができる。ただし、積層フィルムとしてのガスバリア性は、主としてアルミニウム酸化膜によって発現するので、アルミニウム酸化膜の高分子樹脂フィルム基材および積層する高分子樹脂フィルムとしてガスバリア性のフィルムを用いる必要はない。

【0023】高分子樹脂フィルムは、上述の透明ガスバリア性フィルムの少なくとも片側に少なくとも1層設ければ良く、設ける側、層数に特に制約はないが、耐ボイル性、耐レトルト性の点からは、該高分子樹脂フィルムは透明ガスバリア性フィルムの表面に形成されているアルミニウム酸化膜を覆うように設けるのが好ましい。このような構成とした場合、該積層フィルムを沸騰水中で30分ボイル処理した後の全光線透過率及び酸素透過率が各々40%以上(より好ましくは60%以上さらに好ましくは80%以上)及び $2\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下(より好ましくは $1\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下)とすることが好ましい。

【0024】本発明の積層フィルムの少なくとも片側の最外层がヒートシール性のフィルムで構成されていることが好ましい。ここでヒートシール性とは、フィルム同士を重ね合わせて加熱しながら押圧することで互いに接着しあうことを言う。

【0025】このようなヒートシール性を発現する高分子樹脂フィルム(以下シーラントフィルムということがある。)の組成としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、オレフィン系アイオノマ

一、共重合ポリエステルなどを例示することができる。シーラントフィルム中には、ブロッキング防止剤、スリッパ剤などの添加物を通常添加される程度の濃度で含むことができる。

【0026】本発明の積層フィルムの表面または積層層間には、高分子樹脂フィルム以外の印刷層、接着剤などのコーティング層が設けられていてもよい。ただし、アルミニウム箔、金属アルミニウム蒸着など不透明な層が全面を覆い、透明性が損なわれるような構成は、本発明の目的に馴染まない。また印刷層など部分的に不透明な層が形成されている場合は、上述の全光線透過率は透明な部分で測定するものとする。

【0027】次に、本発明の積層フィルムを製造する方法について述べる。

【0028】本発明におけるアルミニウムの酸化膜を形成するための方法は、酸素雰囲気下での反応性蒸着による。酸素雰囲気とは酸素ガス単独あるいは酸素ガスを不活性ガスで希釈したものを真空蒸着機中に必要量導入したものをいう。不活性ガスとはArやHeなどの希ガスならびに窒素ガスおよびこれらの混合ガスを指す。反応性蒸着とはこういった酸素雰囲気下でアルミニウムを蒸発源から蒸発させ、高分子樹脂フィルム基材近傍で酸化反応を起こさせ、アルミニウムの酸化物を高分子樹脂フィルム基材上に形成する手法である。このための蒸発源としては抵抗加熱方式のボート形式や、輻射あるいは高周波加熱によるルツボ形式や、電子ビーム加熱による方式などがあるが、特に限定されない。

【0029】本発明の構成のアルミニウムの酸化膜を形成するためには高分子樹脂フィルム基材上に蒸着されるアルミニウム蒸気のビーム強度と高分子樹脂フィルム基材近傍の酸素分圧の関係が重要である。

【0030】図1にフィルム状の基材上に連続的に蒸着を行なう場合の蒸発源とフィルムの位置関係の一般的なものを示す。蒸発源1の上方に配置された冷却ドラム2を回転させ、高分子樹脂フィルム3をこのドラムに供給する形をとる。一般に蒸発源からのアルミニウム蒸気のビーム強度の最も強い蒸発源の直上を中心に開口部を持つ防着板4が設けられ、この開口部から高分子樹脂フィルム基材上に蒸着が行なわれる。ここで開口部を大きくとった場合の開口部位置5、6、7を考えた場合、6が最もアルミニウム蒸気のビーム強度が強く、5、7は弱い。

【0031】ここに防着板4より上の空間にのみ、該空間内で均一でかつ5および7の近傍のアルミニウム蒸気のビーム強度に対してはアルミニウムを完全に酸化できるが6の近傍のアルミニウム蒸気のビーム強度に対してはアルミニウムを十分には酸化できない程度の酸素分圧を与えた場合、5および7の近傍すなわち蒸着初期および蒸着最後に酸素が十分供給された完全酸化層が形成され、6の中心部では酸素が不十分な不完全酸化層が形成

される。図2はこの場合の位置5、6、7のアルミ蒸気強度と酸素分圧の関係を説明するものである。一般に知られているように蒸発源の法線方向からの角度 $\theta$ 方向の蒸気の強度は $\cos^2 \theta$ に比例( $n$ は一般に2~4の値)するためアルミニウム蒸気強度は図2に示すような分布を取る。

【0032】防着板4より下の空間も含めて全体に均一な酸素分圧を与える方法、すなわち防着板上下の部分に均等に酸素雰囲気が入り導かれる場合では、本発明のような構成を有するアルミニウム酸化膜を得ることが極めて困難となる。この理由は以下のとおりである。すなわち上述のように防着板上の蒸着部分の酸素分圧を目的とする値にしようとする、蒸発源部分の酸素分圧が同時に上昇し、蒸発源のアルミニウム溶融体表面に酸化皮膜が形成されやすくなる。アルミニウム溶融体表面に酸化皮膜が形成されるとアルミニウムの蒸発速度が急激に減少する。このためアルミニウム蒸気強度が全体的に減少して、形成される膜の酸化の程度が大きくなる。また同時にアルミニウム蒸発速度が減少することによりアルミニウムの酸化膜形成で消費される酸素が減少し酸素分圧が上昇することも酸化の程度を大きくする原因である。この結果として内部にアルミニウム金属成分を含有した層を有するアルミニウム酸化膜を安定して形成することが困難となる。

【0033】図3に示すように開口部位置10近傍より酸化雰囲気を入れた場合は図4に示すように5、6、7の方向に酸素分圧が下がるため、酸素が不十分な層が形成される位置は7の側にシフトする。従って比較的表面に近いところに金属成分が含有された層が形成される。また、5、7近傍の両方から酸素雰囲気を導入した場合も中心部に金属を含有した層が形成されることは容易に推定できる。

【0034】いずれにせよ、本発明の透明ガスバリア性フィルムを得るためには酸素雰囲気を蒸着部分近く(高分子樹脂フィルム基材近傍)に導入することが肝要である。また図3の様に酸素が消費される領域を囲むことは、上述のアルミニウム蒸気のビーム強度と酸素分圧の関係を正確に制御し、また酸素を効率よく利用し、必要以上に排気ポンプに負荷をかけないためにも重要である。

【0035】なお、従来公知の特開昭62-220330号公報においてアルミニウムの酸化膜に金属アルミニウムが1から15重量%含まれたものは、蒸着表面のXPS分析でアルミニウムの金属成分が1重量%以上認められることから、少なくとも表面に金属成分が認められない本発明の構成とは本質的に異なる。

【0036】こうして得られた高分子樹脂フィルム基材の少なくとも片面にアルミニウム酸化膜が形成された透明ガスバリア性フィルムに、少なくとも1層の高分子樹脂フィルムを積層する手段としては、既知の任意の方法

が適用できる。たとえば、①予め形成された高分子樹脂フィルムを接着剤を介して張り合わせる方法（ドライラミネート）、②高分子樹脂を溶融押出機で溶融し、フィルムの表面に溶融した高分子樹脂をフィルム状に押し出して被覆する方法（エクストルージョンラミネート）などが適用できる。ドライラミネート、エクストルージョンラミネートのいずれの場合でも、ラミネートもしくは接着剤の塗布に先だって、積層される表面に積層後の付着強度を増すためにアンカーコート層を設けることもできる。

【0037】フィルムに2層以上の高分子樹脂フィルムを積層する場合は、上述の方法を複数回繰り返したり、組み合わせたりして形成することもできるし、予め形成した2層以上からなる積層フィルムとフィルムを張り合わせて形成することもできる。

【0038】

【特性の測定方法および効果の評価方法】本発明の特性値は以下の測定法による。

【0039】（1）全膜厚

透過型電子顕微鏡による断面観察で校正した蛍光X線分光法によるアルミニウムのピーク強度で全膜厚を決定した。蛍光X線分光はセイコー電子製SEA2001により行なった。これら蛍光X線分光を行なったサンプルのいくつかを透過型電子顕微鏡（日本電子製 JEM-1200EX）により、超薄切片法により蒸着膜の断面を切り出し観察し、蛍光X線のアルミニウムのピークの強度と、実際の膜厚がよい比例関係にあることを確認した。

【0040】（2）アルミニウム金属成分含有量

X線光電子分光装置（SSI社 SSX-100）を用い、X線源AlK $\alpha$ 、X線出力10kV-10mA、光電子の脱出角度をサンプル表面の法線に対して55度の角度で測定した。デプスプロファイル測定のためのエッチングはArイオンを用い、加速電圧3kV、試料電流10.3 $\mu$ Aで行なった。含有量の計算方法は既に述べたとおりである。

【0041】（3）水蒸気透過率

水蒸気透過率測定装置（ハネウェル（株）製、W825）を用いて40℃、100%RHの条件で測定した。

【0042】（4）酸素透過率

ASTM D-3985に準じて、酸素透過率測定装置（モダンコントロール社製、OX-TRAN100）を用いて20℃、0%RHの条件で測定した。

【0043】（5）全光線透過率

分光光度計（日立製作所（株）、自記分光光度計323型）により550nmでの全光線透過率を測定した。

【0044】

【実施例】本発明を実施例により説明する。

【0045】実施例1～5、比較例1～2

図3に示した蒸着部分の構成でサンプルを作成した。蒸発源は電子ビーム加熱による方式であり、アルミナ製ルツボに99.99%のアルミニウム金属を装填して蒸着した。フィルムは東レ（株）製ポリエチレンテレフタレート（以下PETという。）フィルム“ルミラー”P60（12 $\mu$ m）を用いた。ロール状で巻き出しロールから冷却ドラム上に送膜し蒸発源直上で蒸着が行なわれる。酸素雰囲気として100%酸素を巻き出し側から導入した。冷却ドラムは冷水により約20℃に冷却した。蒸着の手順は以下のとおりである。フィルムおよび蒸着用アルミニウムを連続蒸着機にセットし、真空排気を行なう。到達圧力 $5 \times 10^{-4}$ Torr以下になったらフィルムを走行させ、電子ビーム蒸発源に電力を投入しアルミニウムの蒸着を開始する。インラインの光線透過率計および抵抗率計を用いて、目的とする蒸着速度になるように蒸発源の電力を調整した後、酸素ガスをマスフローコントローラを通して導入する。フィルム走行速度を低速（例えば1m/min）にし、酸素を導入するにしたがってインラインでモニタしている光線透過率が上がってくることを確認し、あらかじめ定めた光線透過率になるように酸素導入量を調整する。フィルム走行速度を上げて目的とする全膜厚になるようにし、透明ガスバリア性フィルムを作製した。これらのサンプルはすべてXPS分析のデプスプロファイルによりアルミニウム酸化膜の表面とPETフィルムとの界面では完全酸化膜が形成されていることを確認した。

【0046】このようにして得られた透明ガスバリア性フィルムと未延伸のポリプロピレンフィルムを以下の方法で張り合わせた。用いたポリプロピレン（PP）フィルムは東レ合成フィルム（株）製“トレファンNO”の50 $\mu$ m厚である。PPフィルム上にタイプ10のメタバーを用いて、ポリエステル系接着剤東洋モートン製“アドコート AD-578A”10gと“アドコート AD-578B”1.4gと酢酸エチル：酢酸ブチル（1：1）23.7gの混合溶液をコーティングし、オープン中80℃で1分乾燥させる。透明ガスバリア性フィルムの蒸着面とPPフィルムコーティング面を合わせ、ロール温度80℃、線圧13N/cm、1m/minでドライラミネートを行なって複合フィルムを得た。

【0047】表1にこのように作成した複合フィルムの実施例1～5と比較例1～2の初期および沸騰水中で30分ボイル処理した後のガスバリア性と、原反PETフィルムの特性をまとめた。

【0048】

【表1】

表1

	全膜厚 (nm)	アルミニウム 金属成分 含有量 (%・nm)	ラミネート後			沸騰水中30分ボイル後	
			水蒸気透過率 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )	酸素透過率 ( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )	全光線透過率 (%)	酸素透過率 ( $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ )	全光線透過率 (%)
実施例1	6.1	4.4	0.7	0.8	85	1.0	85
実施例2	7.3	4.9	0.7	0.7	84	0.9	84
実施例3	9.2	5.0	0.6	0.7	85	0.9	85
実施例4	11	4.3	0.6	0.6	85	0.8	85
実施例5	13	5.0	0.6	0.6	84	0.8	85
比較例1	5.6	4.3	1.8	2.1	86	2.5	86
比較例2	4.1	5.4	3.5	2.3	83	2.9	84
原反PET	--	---	152	5.9	86	5.9	86

実施例、比較例ともに全光線透過率が高いが、全膜厚が6nm以下であるとラミネート後もボイル後もガスバリア性が十分ではない。なおこれら積層フィルムは未延伸PPフィルム同士を合わせて150℃1秒間のヒートシールで接着できる。

【0049】実施例6～10、比較例3～7

表2にアルミニウムの金属成分含有量を変えた場合の実施例と比較例を示す。同様にいずれのサンプルもXPS分析のデプスプロファイルによりアルミニウム酸化膜の表面は完全酸化膜である。

【0050】

【表2】



表2

	全膜厚 (nm)	アルミニウム金属成分含有量 (%・nm)	ラミネート後				沸騰水中30分ボイル後	
			水蒸気透過率 ( $g/m^2 \cdot day$ )	酸素透過率 ( $CC/m^2 \cdot day$ )	全光線透過率 (%)	酸素透過率 ( $CC/m^2 \cdot day$ )	全光線透過率 (%)	
実施例6	8.4	9.6	0.3	0.6	84	0.8	85	
実施例7	8.4	7.3	0.4	0.6	84	0.9	85	
実施例8	8.2	3.8	0.4	0.6	85	0.9	85	
実施例9	8.1	1.8	0.6	0.7	86	1.0	86	
実施例10	8.5	0.75	1.2	1.5	86	1.8	86	
比較例3	9.0	0.4	1.8	2.1	86	2.5	86	
比較例4	14	0	5.5	13.5	86	15.1	84	
比較例5	26	0	5.2	9.2	86	11.0	86	
比較例6	8.9	13.0	0.5	0.5	76	3.5	77	
比較例7	17	16.0	0.5	0.4	73	2.9	75	

XPS分析でアルミニウム金属の存在する層のアルミニウム金属含有量が極めて小さい場合あるいは、アルミニウム金属が全く認められない場合、全膜厚の大小にかかわらず全光線透過率は非常に高く透明であるが、ガスバリア性は十分ではない。また比較例6、7で示すように全膜厚の大小にかかわらず、アルミニウム金属含有量が10%・nmを越えると、ラミネート後のガスバリア性は良好であるが全光線透過率が急激に下がり、褐色の着色が顕著になり好ましくない。またアルミニウム金属含

有量が多いとボイル後にガスバリア性が急激に低下する。これはアルミニウム金属含有量が多いとボイルにより金属が水酸化物化してかさ高になり蒸着膜の構造を乱すためと考えられる。

#### 【0051】実施例11、12

蒸着面にポリエチレンを押し出し温度320℃で、30μmの厚みをアンカーコートなしでエクストルージョンラミネートした。この積層フィルムを実施例11とする。さらに蒸着面と反対側に前述と同じ方法で東レ合成

フィルム製20 $\mu$ m厚ナイロンフィルムをドライラミネートして実施例12とした。結果を表3に示す。

【0052】

【表3】

	全膜厚 (nm)	アルミニウム 金属成分 含有量 (%・nm)	ラミネート後			沸騰水中30分ボイル後	
			水蒸気透過率 (g/m <sup>2</sup> ・day)	酸素透過率 (cc/m <sup>2</sup> ・day)	全光線透過率 (%)	酸素透過率 (cc/m <sup>2</sup> ・day)	全光線透過率 (%)
実施例11	8.4	7.4	0.4	0.6	84	0.8	85
実施例12	8.4	7.4	0.3	0.5	84	0.7	85

【0053】

【発明の効果】本発明の積層フィルムは、以上のような構成としたため、光線透過率が高く、かつ酸素および水蒸気に対するガスバリア性が高いという特長を持つ。また、黄色味を帯びた着色もなく、実用上十分な加工適性を有する。また、酸化アルミニウム膜を高分子樹脂フィルム層で覆った積層フィルムは、レトルトやボイルなどの処理によってガスバリア性が変化しにくい他、物理的な摩擦、酸・アルカリとの接触などによってもガスバリア性が変化しにくいという特長がある。

10 【0054】本発明の積層フィルムは、長期保存が必要な食品や薬品の包装材料として広く用いることができる。たとえば、食品をレトルトやボイルによる殺菌を行なって長期保存できるいわゆるレトルトパウチやスタンディングパウチといった包装形態にも適用したり、厚手の積層フィルムを用いてガスバリア性を有する透明な箱状の容器とすることもできる。

20 【0055】本発明の積層フィルムは、光線透過率が高いために、内容物の状態を確認したいという要求に対応できる。また本発明の積層フィルムはマイクロ波の透過率が高いために、包装状態でそのまま電子レンジにかけて内容物を調理するといった要求にも応えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】フィルム状基材上に蒸着を行なう連続蒸着機の蒸着部分の概略図である。

【図2】図1の場合のアルミ蒸気強度と酸素分圧の関係を示す。

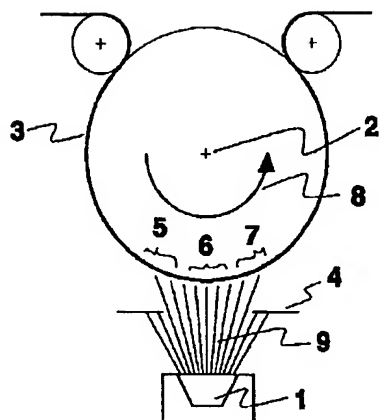
30 【図3】図1と同様フィルム状基材上に蒸着を行なう連続蒸着機の蒸着部分であるが、反応性蒸着を行なうためのガス導入をフィルム巻き出し側から行なう場合の概略図である。

【図4】図3の場合のアルミ蒸気強度と酸素分圧の関係を示す。

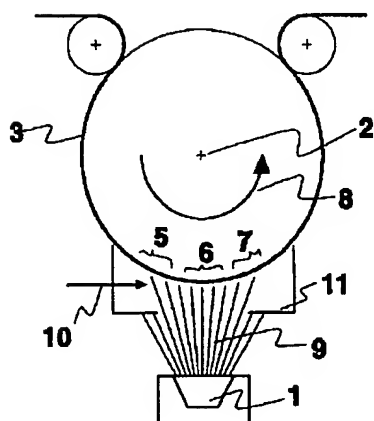
【符号の説明】

- 1：蒸発源
- 2：冷却ドラム
- 3：フィルム
- 4：防着板
- 5：蒸着位置
- 40 6：同上
- 7：同上
- 8：ドラム回転方向
- 9：アルミニウム蒸気
- 10：酸素導入経路
- 11：蒸着部分を囲った場合の防着板

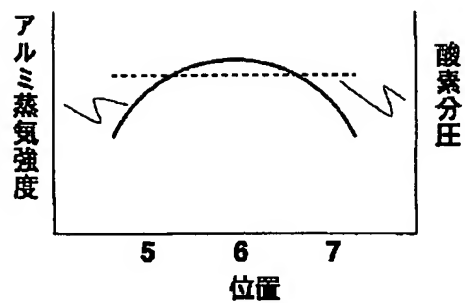
【図1】



【図3】



【図2】



【図4】

